



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 310 587**

⑤① Int. Cl.:  
**A01N 25/02** (2006.01)  
**A01N 47/36** (2006.01)  
**A01N 61/00** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **02715454 .1**  
⑨⑥ Fecha de presentación : **19.01.2002**  
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1363490**  
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2003**

⑤④ Título: **Formulaciones agroquímicas.**

③⑩ Prioridad: **22.02.2001 DE 101 08 472**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.01.2009**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.01.2009**

⑦③ Titular/es: **Bayer CropScience AG.**  
**Alfred-Nobel-Strasse 50**  
**40789 Monheim, DE**

⑦② Inventor/es: **Maier, Thomas;**  
**Schnabel, Gerhard;**  
**Haase, Detlev y**  
**Würtz, Jochen**

⑦④ Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 310 587 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Formulaciones agroquímicas.

5 El presente invento se refiere al sector de las formulaciones agroquímicas, en particular de las formulaciones líquidas de sustancias activas agroquímicas, p.ej. sulfonil-ureas y sus sales.

10 En el caso de las sulfonil-ureas se trata de unas sustancias, que en la agroquímica se utilizan predominantemente como herbicidas. A causa de su baja cantidad consumida y de sus espectros de efectos generalmente amplios, se usan sulfonil-ureas para el empleo en todos los cultivos económicamente importantes.

15 En general, las sustancias activas agroquímicas no se emplean como sustancias puras, sino que, según sean el sector de aplicación y la deseada constitución física de la forma de utilización, se emplean en combinación con determinadas sustancias coadyuvantes, es decir se "formulan". En principio, las sustancias activas se pueden formular de diversa manera, dependiendo de cuales sean los parámetros biológicos y/o químicos-físicos que estén preestablecidos. Por lo general, como posibilidades de formulación entran en consideración por ejemplo: polvos para proyectar (WP), emulsiones del tipo de aceite en agua o respectivamente del tipo de agua en aceite (EW o respectivamente EO), suspensiones (SC), suspoemulsiones (SE), concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL) o también granulados para la aplicación sobre el suelo o por esparcimiento o respectivamente granulados dispersables en agua (WG). Los mencionados tipos de formulaciones son conocidos en principio y se describen p.ej. en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations" (Formulaciones de plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, Londres.

25 Si en el caso de las sustancias activas agroquímicas que se han de formular se trata de aquellas que, en el estado disuelto o respectivamente en medios líquidos, tienden por lo general a la descomposición química, se prefieren en la mayor parte de los casos unas formulaciones sólidas tales como polvos humectables o granulados. Tal como se describe en los documentos de patente de los EE.UU. US4599412 y US5731264, esto concierne por ejemplo a sustancias activas herbicidas tomadas del conjunto formado por las inhibidores de ALS (acetolactato sintasa), tales como metsulfurón-metilo, nico- o rimsulfurón, primisulfurón-metilo, tria-, pro-, amido- o etoxisulfurón. De modo correspondiente ya se conocen formulaciones de polvos o respectivamente granulados de estos herbicidas - tal como se describen por ejemplo en los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO9910857, WO9809516, WO9508265, US5441923, WO9423573, y de patentes japonesas JP05017305, JP04297404, JP04297403 o JP04066509 -.

30 Con frecuencia, al diluir con agua formulaciones de polvos o granulados (para la preparación de un caldo para proyectar) no se consigue ninguna dilución completa de las porciones no disueltas en el concentrado, es decir que el caldo para proyectar es una suspensión del concentrado. Sin embargo, siempre constituye una ventaja, cuando los caldos para proyectar se presentan tan finamente disueltos como sea posible, puesto que de esta manera se disminuye por lo general el peligro de obstrucción para las boquillas de proyección y con esto el gasto para realizar la purificación. Además las formulaciones de polvos o granulados se pueden preparar solamente con una aportación de energía relativamente grande y con herramientas de agitación técnicamente costosas, es decir que ya al realizarse su preparación se establecen considerables desventajas.

35 40 45 50 Ciertas suspensiones líquidas de herbicidas del tipo precedentemente descrito son ciertamente ya conocidas en la forma de concentrados para suspensión (documentos de patente francesa FR2576181, y de patentes europeas EP0205348, EP0237292 o EP0246984). Sin embargo, las sustancias activas se presentan en un estado no disuelto también en el caso de las suspensiones, de modo tal que al realizar la aplicación de los caldos para proyectar aparecen problemas similares a como en el caso de las formulaciones de polvos o granulados. Además, los concentrados para suspensión (SC) y las suspoemulsiones (SE) constituyen unas formulaciones termodinámicamente inestables con una limitada estabilidad física en almacenamiento.

55 Ciertas soluciones acuosas de sulfonil-ureas exentas de agentes tensioactivos se describen en los documentos US4683000, US4671817 y EP0245058, Ciertos concentrados emulsionables anhidros se describen en los documentos de patente alemana DE3422824, y US4632693, WO9608148 y US5597778. En ninguno de estos documentos están contenidas indicaciones ni menciones acerca del aumento de la estabilidad en almacenamiento de las formulaciones. Se describen concentrados emulsionables de sulfonil-ureas, además, en el documento WO 01/97615.

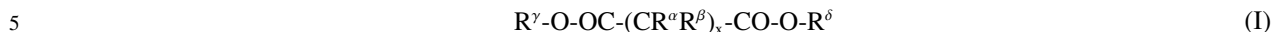
60 Subsistía por consiguiente la misión de poner a disposición una formulación agroquímica que sea estable contra la descomposición, y que tenga favorables propiedades técnicas para aplicaciones

65 De un modo sorprendente, se encontró por fin que el problema planteado por esta misión se resuelve mediante determinadas formulaciones líquidas de sustancias activas, que contienen ésteres de ácidos policarboxílicos de la fórmula I y como sustancias activas agroquímicas ciertas sulfonil-ureas y/o sus sales.

## ES 2 310 587 T3

Es objeto del presente invento, por lo tanto, una formulación (un preparado) líquida/o, que contiene

- a) uno o varios compuestos de la fórmula (I)

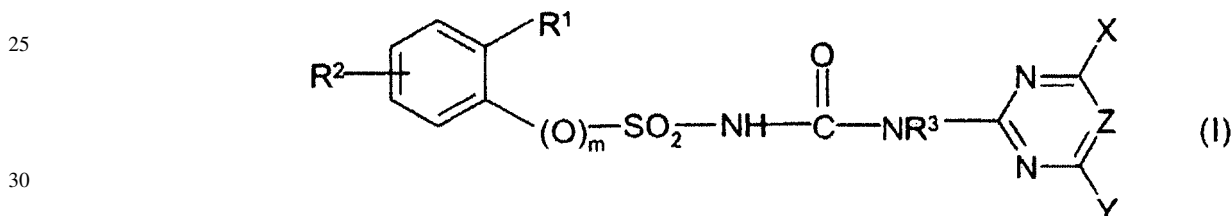


en la que

$R^{\alpha}$  y  $R^{\beta}$ , iguales o diferentes, son H, un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$  o un grupo  $(\text{CR}'\text{R}'')_y\text{-CO-OR}'''$ , en donde  $R'$  y  $R''$ , iguales o diferentes, son H o un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$ , y es un número entero de 0 a 10, y  $R'''$  es un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$ ,  $R^{\gamma}$  y  $R^{\delta}$ , iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$ , y  $x$  es un número entero de 0 a 20,

- b) una o varias sustancias activas agroquímicas tomadas del conjunto formado por las sulfonil-ureas y/o sus sales, p.ej. sales con cationes orgánicos sobre la base de nitrógeno, azufre o fósforo y/o cationes inorgánicos tales como cationes de metales, presentándose por lo menos una de las sustancias activas en una forma disuelta, estando excluidos unos concentrados emulsionables, que se componen de

- A) una o varias sulfonil-ureas de la fórmula general (I)



en la que

$R^1$  es alcoxi de  $C_2\text{-}C_4$  o  $\text{CO-R}^a$ , en donde  $R^a$  es igual a OH, alcoxi de  $C_1\text{-}C_6$  o  $\text{NR}^b\text{R}^c$ , en donde  $R^b$  y  $R^c$ , independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son H o alquilo de  $C_1\text{-}C_6$ ,

$R^2$  es halógeno o  $(\text{A})_n\text{-NR}^d\text{R}^e$ , en donde  $n$  es igual a cero o 1, A es un grupo  $\text{CR}^f\text{R}^g$ , en donde  $R^f$  y  $R^g$ , independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son H o alquilo de  $C_1\text{-}C_6$ ,  $R^d$  es igual a H o alquilo de  $C_1\text{-}C_6$  y  $R^e$  es H, alquilo de  $C_1\text{-}C_6$  o un radical acilo, pudiendo formar  $R^d$  y  $R^e$  también un anillo heterocíclico, y para el caso de que  $R^1$  sea igual a alcoxi de  $C_2\text{-}C_4$ ,  $R^2$  puede también ser H,

$R^3$  es H o alquilo de  $C_1\text{-}C_6$ ,

$m$  es igual a cero o 1,

X e Y independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son H, alquilo de  $C_1\text{-}C_6$ , alcoxi de  $C_1\text{-}C_6$  o alquiltio de  $C_1\text{-}C_6$ , pudiendo cada uno de los tres radicales mencionados estar sin sustituir o sustituido con uno o varios radicales tomados del conjunto formado por halógeno, alcoxi de  $C_1\text{-}C_4$  o alquiltio de  $C_1\text{-}C_4$ , o son cicloalquilo de  $C_3\text{-}C_6$ , alquenilo de  $C_2\text{-}C_6$ , alquinilo de  $C_2\text{-}C_6$ , alquenilo de  $C_3\text{-}C_6$  o alquinilo de  $C_3\text{-}C_6$ , de manera preferida alquilo de  $C_1\text{-}C_4$  o alcoxi de  $C_1\text{-}C_4$ ,

Z es igual a CH ó N,

- B) uno o varios agentes tensioactivos, que como elemento estructural contienen por lo menos 10 unidades de óxido de alquileo,

- C) el éster dimetílico de ácido malónico, el éster dimetílico de ácido succínico, el éster dimetílico de ácido glutárico o el éster dimetílico de ácido adípico, y

uno o varios agentes tensioactivos diferentes del agente tensioactivo B), de tipo iónico o no iónico.

Las formulaciones líquidas del presente invento son de manera preferida formulaciones herbicidas, por ejemplo en forma de concentrados para emulsión. Las formulaciones contienen de manera preferente por lo menos una de las sus-

## ES 2 310 587 T3

tancias activas tomadas del conjunto formado por los inhibidores de ALS (sulfonil-ureas) en forma disuelta, sirviendo los ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) como disolventes. Además, son preferidas unas formulaciones que contienen solamente un éster alquílico de ácido policarboxílico a).

5 Las formulaciones líquidas del presente invento pueden contener eventualmente, junto a los componentes a) y b), además todavía una o varias sustancias coadyuvantes y aditivas como otros componentes adicionales, p.ej.:

(c) agentes tensioactivos y/o polímeros no tensioactivos,

10 (d) disolventes orgánicos diferentes del componente a),

(e) agentes agroquímicos diferentes de los inhibidores de ALS, tales como agentes herbicidas, insecticidas, fungicidas, antídotos, reguladores del crecimiento o fertilizantes,

15 (f) usuales agentes coadyuvantes de formulación tales como agentes antiespumantes, protectores contra las heladas, inhibidores de la evaporación, conservantes, sustancias odorantes, colorantes, agentes estabilizadores, o espesantes,

(g) componentes de mezclas en depósito, y/o

20 (h) agua adicional.

Los ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos de la fórmula (I), contenidos en las formulaciones conformes al invento como componente a), pueden actuar como disolventes y son p.ej. ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular di-, tri-, tetra-funcionales o también de funcionalidad más alta, de manera preferida con 2-20 átomos de C. Asimismo entran en cuestión ácidos policarboxílicos polímeros, de manera preferida con unos pesos moleculares hasta de 2.000 g/mol. Ejemplos de ácidos policarboxílicos son los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, sebácico, azelaico, subérico, maleico, ftálico, tereftálico, melítico, trimelítico, polimaleico, poliacrílico y polimetacrílico así como co- o respectivamente ter-polímeros, que contienen unidades de los ácidos maleico, acrílico y/o metacrílico.

Como componentes alcohólicos de los ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) entran en cuestión p.ej. alcoholes alquílicos, de manera preferida alcoholes alquílicos monofuncionales con 1 - 20 átomos de C. Ejemplos de tales alcoholes alquílicos son los alcoholes metílico, etílico, n-propílico, iso-propílico, n-butílico, sec.-butílico, isobutílico o terc.-butílico.

Los ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) tienen de manera preferida la siguiente fórmula (I),



40 en la que

$R^{\alpha}$  y  $R^{\beta}$ , iguales o diferentes, son H, un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$  o un grupo  $(\text{CR}'\text{R}'')$ ,  $\text{-CO-OR}'''$ , en donde

$R'$  y  $R''$ , iguales o diferentes, son H o un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$ , y es un número entero de 0 a 10 y  $R'''$  es un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$ ,

50  $R^{\gamma}$  y  $R^{\delta}$ , iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo de  $C_1\text{-}C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1\text{-}C_{10}$ , y x es un número entero de 0 a 20.

Ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) especialmente preferidos son diésteres de la siguiente fórmula (Ia)



60 en la que

x es un número entero de 0 a 20, y

$R^{\gamma}$  y  $R^{\delta}$ , independientemente unos de otros, iguales o diferentes, son alquilo de  $C_1\text{-}C_6$ .

65 Ejemplos de ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) son éster dimetílico de ácido oxálico, éster dietílico de ácido oxálico, éster di-n-propílico de ácido oxálico, éster di-isopropílico de ácido oxálico y éster metílico y etílico de ácido oxálico, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster di-n-propílico de ácido malónico, éster di-isopropílico de ácido malónico y éster metílico y etílico de ácido malónico, éster dimetílico de

## ES 2 310 587 T3

ácido succínico, éster dietílico de ácido succínico, éster di-n-propílico de ácido succínico, éster di-isopropílico de ácido succínico y éster metílico y etílico de ácido succínico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, éster di-n-propílico de ácido glutárico, éster di-isopropílico de ácido glutárico, éster metílico y etílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, éster di-n-propílico de ácido adípico, éster di-isopropílico de ácido adípico y éster metílico y etílico de ácido adípico.

Los ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) son accesibles por ejemplo por reacción de los ácidos carboxílicos libres con los alcoholes, pudiéndose obtener los ésteres p.ej. por reacción de ácidos policarboxílicos "activados" tales como anhídridos de ácidos policarboxílicos o (poli)cloruros de ácidos policarboxílicos con los alcoholes, de acuerdo con conocidos métodos de esterificación.

En el caso de las sustancias activas del conjunto formado por las sulfonil-ureas, contenidas en las formulaciones conformes al invento como componente b), se trata de las que tienen la fórmula general (II) y/o sus sales:



en la que

R<sup>a</sup> es un radical hidrocarbilo, de manera preferida un radical arilo tal como fenilo, que está sin sustituir o sustituido, o un radical heterocíclico, de manera preferida un radical heteroarilo tal como piridilo, que está sin sustituir o sustituido, y teniendo los radicales, inclusive los sustituyentes, 1-30 átomos de C, de manera preferida 1-20 átomos de C, o R<sup>a</sup> es un grupo atractor de electrones, tal como un radical sulfonamido,

R<sup>b</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo, que está sin sustituir o sustituido e, inclusive los sustituyentes, tiene 1-10 átomos de C, p.ej. alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sin sustituir o sustituido, de manera preferida un átomo de hidrógeno o metilo,

R<sup>c</sup> es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo, que está sin sustituir o sustituido e, inclusive los sustituyentes, tiene 1-10 átomos de C, p.ej. alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sin sustituir o sustituido, de manera preferida un átomo de hidrógeno o metilo,

x igual a cero o 1, y

R<sup>d</sup> un radical heterociclilo.

Un radical hidrocarbilo en el sentido de esta memoria descriptiva es un radical hidrocarbilo alifático lineal, ramificado o cíclico y saturado o insaturado, o aromático, p.ej. alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o arilo; un arilo significa en este contexto un sistema aromático mono-, bi- o poli-cíclico, por ejemplo fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indanilo, pentalenilo, fluorenilo y similares, de manera preferida fenilo. Cuando no se indica otra cosa distinta, un radical hidrocarbilo tiene de manera preferida de 1 a 40 átomos de C, de manera más preferida de 1 a 30 átomos de C; de manera especialmente preferida un radical hidrocarbilo significa alquilo, alquenilo o alquinilo con hasta 12 átomos de C o cicloalquilo con 3, 4, 5, 6 ó 7 átomos de anillo, o fenilo. Un radical hidrocarbilo es un radical hidrocarbilo, que es como se define precedentemente, y está unido a través de un átomo de oxígeno.

Un radical o anillo heterocíclico (heterociclilo) en el sentido de esta memoria descriptiva puede ser saturado, insaturado o heteroaromático y estar sin sustituir o sustituido; él contiene de manera preferida uno o varios heteroátomos en el anillo, seleccionados de manera preferida entre el conjunto formado por N, O y S; de manera preferida es un radical heterociclilo alifático con 3 a 7 átomos de anillo o un radical heteroaromático con 5 ó 6 átomos de anillo y contiene 1, 2 ó 3 heteroátomos. El radical heterocíclico puede ser p.ej. un radical o anillo heteroaromático (heteroarilo), tal como p.ej. un sistema aromático mono-, bi- o poli-cíclico, en el que por lo menos 1 anillo contiene uno o varios heteroátomos, por ejemplo piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo, furilo, pirrolilo, pirazolilo e imidazolilo, o es un radical parcial o totalmente hidrogenado tal como oxiranilo, oxetanilo, pirrolidilo, piperidilo, piperazinilo, dioxolanilo, morfolinilo y tetrahidrofurilo. Como sustituyentes para un radical heterocíclico sustituido entran en cuestión los sustituyentes mencionados más adelante, y adicionalmente también oxo. El grupo oxo puede presentarse también junto a los heteroátomos de anillo, que pueden existir en diferentes etapas de oxidación, p.ej. en los casos de N y S.

Los radicales sustituidos en el sentido de esta memoria descriptiva, tales como radicales hidrocarbilo sustituidos, p.ej. alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo sustituidos, tales como fenilo y bencilo, o heterociclilo sustituido, significan por ejemplo un radical sustituido que se deriva del entramado fundamental sin sustituir, realizándose que los sustituyentes significan por ejemplo uno o varios, de manera preferida 1, 2 ó 3 radicales seleccionados entre el conjunto formado por halógeno (fluoro, cloro, bromo, yodo), alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, hidroxilo, amino, nitro, carboxi, ciano, azido, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono- y di-alquil-aminocarbonilo, amino sustituido, tal como acilamino, mono- y di-alquilamino, y alquilsulfínico, haloalquilsulfínico, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo y, en el caso de radicales cíclicos, también alquilo y haloalquilo, así como los radicales alifáticos insaturados que corresponden a los mencionados radicales hidrocarbilo saturados, tales como alquenilo, alquinilo, alquenilo, alquinilo, etc. En el caso de radicales con átomos de C, son preferidos los que tienen de 1 a 4 átomos de C, en particular 1 ó 2

## ES 2 310 587 T3

átomos de C. Son preferidos por regla general los sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por halógeno, p.ej. fluoro y cloro, alquilo ( $C_1-C_4$ ), de manera más preferida metilo o etilo, halo-alquilo ( $C_1-C_4$ ), de manera preferida trifluorometilo, alcoxi ( $C_1-C_4$ ), de manera preferida metoxi o etoxi, halo-alcoxi ( $C_1-C_4$ ), nitro y ciano.

5 En el sentido de esta memoria descriptiva, los radicales alifáticos, tales como radicales alquilo, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi, alquilamino y alquiltio, así como los correspondientes radicales insaturados y/o sustituidos en el entramado de carbonos, pueden ser en cada caso lineales o ramificados o para unos números de carbonos a partir de 3 pueden también ser cíclicos. Cuando no se indica de un modo especial, se prefieren en los casos de estos radicales los entramados de carbonos inferiores, p.ej. con 1 a 6 átomos de C, o respectivamente, en los casos de grupos insaturados, con 2 a 6 átomos de C.

15 Los radicales alquilo, también en los significados compuestos tales como alcoxi, haloalquilo etc., significan p.ej. metilo, etilo, n-, i- o ciclo-propilo, n-, i-, t-, 2- o ciclo-butilo, pentilos, hexilos, tales como n-hexilo, i-hexilo y 1,3-dimetil-butilo, heptilos, tales como n-heptilo, 1-metil-hexilo y 1,4-dimetil-pentilo; los radicales alqueno y alquino tienen los significados de los radicales insaturados posibles correspondientes a los radicales alquilo; un alqueno significa p.ej. alilo, 1-metil-prop-2-en-1-ilo, 2-metil-prop-2-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metil-but-3-en-1-ilo y 1-metil-but-2-en-1-ilo; un alquino significa p.ej. propargilo, but-2-in-1-ilo, but-3-in-1-ilo y 1-metil-but-3-in-1-ilo.

20 Un halógeno significa por ejemplo fluoro, cloro, bromo o yodo. Los halo-alquilo, -alqueno y -alquino significan alquilo, alqueno o alquino parcial o totalmente sustituido con halógeno, de manera más preferida con fluoro, cloro y/o bromo, en particular con fluoro o cloro, p.ej.  $CF_3$ ,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3CF_2$ ,  $CH_2FCHCl$ ,  $CCl_3$ ,  $CHCl_2$ ,  $CH_2CH_2Cl$ ; un haloalcoxi es p.ej.  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$ ,  $OCH_2F$ ,  $CF_3CF_2O$ ,  $OCH_2CF_3$  y  $OCH_2CH_2Cl$ ; lo correspondiente es válido para un haloalqueno y otros radicales sustituidos con halógeno.

25 Dentro de las sustancias activas contenidas en las formulaciones líquidas conformes al invento como componente b), tomadas del conjunto formado por las sulfonil-ureas, se han de entender, en el sentido del presente invento, junto a los compuestos neutros, siempre también sus sales, apropiadas para la agricultura, con iones inorgánicos y/u orgánicos de signo contrario.

30 Las sulfonil-ureas, p.ej. de la fórmula (II), pueden formar por ejemplo sales, en las que el hidrógeno del grupo  $-SO_2-NH$  está reemplazado por un catión apropiado en la agricultura. Estas sales son, por ejemplo, sales metálicas, en particular sales de metales alcalinos o sales de metales alcalino-térreos, más en particular sales de sodio y potasio, o también sales de amonio, sulfonio o fosfonio. Asimismo, la formación de sales puede efectuarse mediante reacción por adición de un ácido con grupos básicos, tales como p.ej. amino y alquilamino. Ácidos apropiados para esto son ácidos inorgánicos y orgánicos fuertes, por ejemplo  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2SO_4$  o  $HNO_3$ .

35 Como sales con iones inorgánicos de signo contrario son apropiadas p.ej. sales con iones de  $NH_4^+$ ,  $SH_3^+$  o  $PH_4^+$  de signo contrario o sales metálicas p.ej. con iones de metales alcalinos o alcalino-térreos de signo contrario, tales como los de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $\frac{1}{2}Mg^{2+}$  o  $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ . Como sales con iones orgánicos de signo contrario son apropiadas p.ej. sales orgánicas de amonio, sulfonio y fosfonio. Se prefieren iones orgánicos de signo contrario de las fórmulas  $[NR^8R^9R^{10}R^{11}]^+$ ,  $[SR^{12}R^{13}R^{14}]^{+o}$   $[PR^{15}R^{16}R^{17}R^{18}]^+$ , o un ion de piridinio cuaternizado  $[Py-R^{19}]^+$ , realizándose que

45  $R^8$  hasta  $R^{19}$ , independientemente unos de otros, iguales o diferentes, son H o un radical hidrocarbilo sin sustituir o sustituido, tal como alquilo ( $C_1-C_{30}$ ) sustituido o sin sustituir, alquil ( $C_1-C_{10}$ )-arilo sustituido o sin sustituir, (oligo)-alqueno ( $C_3-C_{30}$ ) sustituido o sin sustituir, (oligo)-alqueno ( $C_3-C_{10}$ )-arilo sustituido o sin sustituir, (oligo)-alquino ( $C_3-C_{30}$ ) sustituido o sin sustituir, (oligo)-alquino ( $C_3-C_{10}$ )-arilo sustituido o sin sustituir, o arilo sustituido o sin sustituir, o un radical heterociclilo sin sustituir o sustituido, en particular un radical heteroarilo, tales como alquil ( $C_1-C_{10}$ )-hetero-arilo sustituido o sin sustituir, (oligo)-alqueno ( $C_3-C_{10}$ )-hetero-arilo sustituido o sin sustituir, (oligo)-alquino ( $C_3-C_{10}$ )-hetero-arilo sustituido o sin sustituir, hetero-arilo sustituido o sin sustituir, o dos radicales  $R^8/R^9$ ,  $R^{10}/R^{11}$ ,  $R^{12}/R^{13}$ ,  $R^{15}/R^{16}$  y  $R^{17}/R^{18}$  pueden formar en común un anillo sin sustituir o sustituido, siendo diferente de H por lo menos uno de los radicales  $R^8-R^{11}$ , por lo menos uno de los radicales  $R^{12}-R^{14}$  y por lo menos uno de los radicales  $R^{15}-R^{18}$ .

55 Sulfonil-ureas preferidas proceden de la serie de las sulfonil-ureas, p.ej. pirimidin- o triazinilaminocarbonil-[benceno-, piridina-, pirazol-, tiofeno- y (alquilsulfonil)-alquilamino-]-sulfamidas. Preferidos sustituyentes junto al anillo de pirimidina o al anillo de triazina son alcoxi, alquilo, haloalcoxi, haloalquilo, halógeno o dimetilamino, pudiendo ser combinables todos los sustituyentes, independientemente unos de otros. Preferidos sustituyentes en la parte de benceno, piridina, pirazol, tiofeno y (alquilsulfonil)-alquilamina son alquilo, alcoxi, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino, acilamino, acilaminometilo, nitro, alcocarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alcocaminocarbonilo, halógeno-alcoxi, halógeno-alquilo, alquilcarbonilo, alcocalquilo, (alcanosulfonil) alquilamino. Tales apropiadas sulfonil-ureas son por ejemplo

65 b1) Fenil- y bencil-sulfonil-ureas y compuestos afines, p.ej.

1-(2-cloro-fenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (clorosulfurón),

1-(2-etoxicarbonil-fenilsulfonil)-3-(4-cloro-6-metoxi-pirimidin-2-il)urea (clorimurón-etilo),

## ES 2 310 587 T3

1-(2-metoxi-fenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (metsulfurón-metilo)  
1-(2-cloroetoxi-fenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (triasulfurón),  
5 1-(2-metoxicarbonil-fenilsulfonil)-3-(4,6-dimetil-pirimidin-2-il)urea (sulfometurón-metilo),  
1-(2-metoxicarbonil-fenilsulfonil)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-3-metil-urea (tribenurón-metilo),  
1-(2-metoxicarbonil-bencilsulfonil)-3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)urea (bensulfurón-metilo),  
10 1-(2-metoxicarbonil-fenilsulfonil)-3-(4,6-bis-(difluorometoxi)pirimidin-il)-urea, (primisulfurón-metilo),  
3-(4-etil-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-dihidro-1,1-dioxo-2-metil-benzo[b]tiofen-7-sulfonil)urea (do-  
cumento de solicitud de patente europea EP-A-0.079.683),  
15 3-(4-etoxi-6-etil-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-dihidro-1,1-dioxo-2-metil-benzo[b]tiofen-7-sulfonil)urea (docu-  
mento EP-A-0.079.683),  
3-(4-metoxi-6-metil-1,4,5-triazin-2-il)-1-(2-metoxicarbonil-5-yodo-fenil-sulfonil)-urea (yodosulfurón-me-  
tilo y sus sales tales como la sal de sodio, documento WO 92/13845),  
20 DPX-66037, triflurosulfurón-metilo (véase Brighton Crop. Prot. Conf. - Weeds - 1995, página 853),  
CGA-277476, (véase Brighton Crop. Prot. Conf. - Weeds - 1995, página 79),  
25 2-[3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)ureidosulfonil]-4-metanosulfonamidometil-benzoato de metilo (mesosul-  
furón-metilo y sus sales tales como la sal de sodio, documento WO-95/10507),  
N,N-dimetil-2-[3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)ureidosulfonil]-4-formilamino-benzamida (foramsulfurón y  
sus sales tales como la sal de sodio, documento WO 95/01344);  
30

### b2) Tienil-sulfonil-ureas, p.ej.

1-(2-metoxicarbonil-tiofen-3-il)-3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-urea (tifensulfurón-metilo);  
35

### b3) Pirazolil-sulfonil-ureas, p.ej.

1-(4-etoxicarbonil-1-metil-pirazol-5-il-sulfonil)-3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)urea (pirazosulfurón-meti-  
lo);  
40

3-cloro-5-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-ilcarbamofilsulfamoíl)-1-metil-pirazol-4-carboxilato de metilo (docu-  
mento EP-A-0.282.613),  
45

éster metílico de ácido 5-(4,6-dimetil-pirimidin-2-il-carbamofilsulfamoíl)-(2-piridil)-pirazol-4-carboxílico  
(NC-330, véase Brighton Crop Prot. Conf. "Weeds", 1991, volumen 1, páginas 45 y siguientes),  
50

DPX-A8947, azimsulfurón, (véase Brighton Crop. Prot. Conf. "Weeds" 1995, página 65),  
50

### b4) Derivados de sulfonodiamidas, p.ej.

3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-metilsulfonilaminosulfonil)-urea (amidossulfurón) y sus com-  
puestos análogos estructurales (documento EP-A-0.131.258 y Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, número extraor-  
dinario XII, 489-497 (1990));  
55

### b5) Piridil-sulfonil-ureas, p.ej.

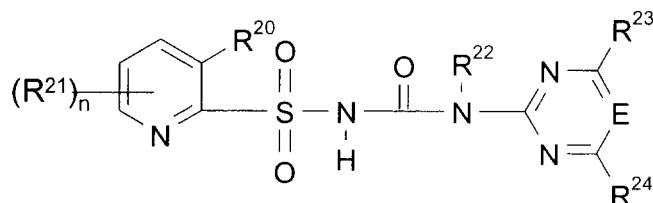
1-(3-N,N-dimetilaminocarbonil-piridin-2-ilsulfonil)-3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)urea (nicosulfurón),  
60

1-(3-etilsulfonil-piridin-2-ilsulfonil)-3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)urea (rimsulfurón),  
65

una sal de sodio del éster metílico de ácido 2-[3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-ureidosulfonil]-6-trifluoro-  
metil-3-piridina-carboxílico (DPX-KE, 459, flupirsulfurón, véase Brighton Crop. Prot. Conf. Weeds, 1995,  
página 49),  
65

## ES 2 310 587 T3

piridil-sulfonil-ureas, tal como se describen p.ej. en los documentos de solicitudes de patentes alemanas DE-A 40.00.503 y DE-A 40.30.577, de modo preferido las de la fórmula



en la que

15 E significa CH ó N, de modo preferido CH,

R<sup>20</sup> significa yodo o NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>,

20 R<sup>21</sup> significa hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), halógeno-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), halógeno-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-tio, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-carbonilo, mono- o di-(alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>))-amino, alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-sulfinilo o -sulfonilo, SO<sub>2</sub>-NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup> ó CO-NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>, en particular hidrógeno,

25 R<sup>x</sup>, R<sup>y</sup> independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquenilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquinilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), o en común -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- ó -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-,

n significa 0, 1, 2 ó 3, de modo preferido 0 ó 1,

R<sup>22</sup> significa hidrógeno o CH<sub>3</sub>,

30 R<sup>23</sup> significa halógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), halógeno-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), en particular CF<sub>3</sub>, halógeno-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), de modo preferido OCHF<sub>2</sub> ó OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,

R<sup>24</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), halógeno-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), de modo preferido OCHF<sub>2</sub>, o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>),

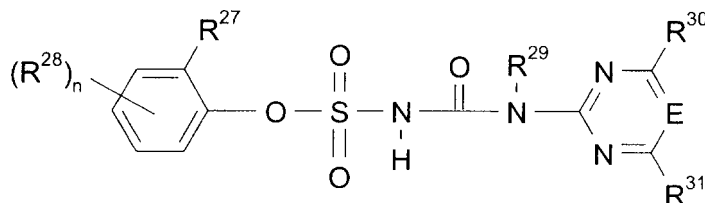
35 R<sup>25</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

R<sup>26</sup> significa alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-sulfonilo, o

40 R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> en común significan una cadena de la fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>- ó -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-,

p.ej. la 3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-1-(3-N-metilsulfonil-N-metil-amino-piridin-2-il)-sulfonil-urea, o sus sales;

45 b6) Alcoxi-fenoxi-sulfonil-ureas, tal como se describen p.ej. en el documento EP-A 0.342.569, de modo preferido las de la fórmula



en la que

60 E significa CH ó N, de modo preferido CH,

R<sup>27</sup> significa etoxi, propoxi o isopropoxi,

65 R<sup>28</sup> significa halógeno, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tio o (alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>))-carbonilo, de modo preferido en la posición 6 junto al anillo de fenilo,

n significa 0, 1, 2 ó 3, de modo preferido 0 ó 1,

## ES 2 310 587 T3

R<sup>29</sup> significa hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquenilo (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>),

R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> independientemente uno de otro, significan halógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), halógeno-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), halógeno-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), de modo preferido OCH<sub>3</sub> ó CH<sub>3</sub>, p.ej. 3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-1-(2-etoxi-fenoxi)-sulfonil-urea o sus sales;

b7) Imidazolil-sulfonil-ureas, p.ej.

MON 37.500, sulfosulfurón (véase Brighton Crop. Prot. Conf. "Weeds", 1995, página: 57), y otros derivados de sulfonil-ureas afines, y mezclas de ellos.

Representantes típicos de estas sustancias activas son, entre otros, los compuestos seguidamente expuestos: amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, clorimurón-etilo, clorosulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón-metilo, etoxisulfurón, flazasulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, halosulfurón-metilo, imazosulfurón, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón-metilo, prosulfurón, pirazosulfurón-etilo, rimsulfurón, sulfometurón-metilo, sulfosulfurón, tifensulfurón-metilo, triasulfurón, tribenurón-metilo, triflusulfurón-metilo, yodosulfurón y su sal de sodio (documento WO 92/13845), mesosulfurón-metilo y su sal de sodio (Agrow n° 347, 3 de Marzo de 2000, página 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) y foramsulfurón y su sal de sodio (Agrow n° 338, 15 de Octubre de 1999, página 26 (PJB Publications Ltd 2000)).

Las sustancias activas precedentemente reseñadas son conocidas p.ej. a partir del "The Pesticide Manual" [El manual de los plaguicidas], 12ª edición (2000), The British Crop Protection Council, o de las citas bibliográficas expuestas detrás de las sustancias activas individuales.

Combinaciones preferidas de ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) y de sulfonil-ureas b) son aquéllas en las cuales están combinados los componentes a) y b) indicados como preferidos. Combinaciones especialmente preferidas de ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) y de sulfonil-ureas b) son combinaciones de amidosulfurón con uno o varios, de manera preferida un éster(es) alquílico(s) de ácido policarboxílico, seleccionado entre el conjunto que se compone de éster dimetílico de ácido oxálico, éster dietílico de ácido oxálico, éster di-n-propílico de ácido oxálico, éster di-isopropílico de ácido oxálico, éster metílico y etílico de ácido oxálico, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster di-n-propílico de ácido malónico, éster di-isopropílico de ácido malónico, éster metílico y etílico de ácido malónico, éster dimetílico de ácido succínico, éster dietílico de ácido succínico, éster di-n-propílico de ácido succínico, éster di-isopropílico de ácido succínico, éster metílico y etílico de ácido succínico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, éster di-n-propílico de ácido glutárico, éster di-isopropílico de ácido glutárico, éster metílico y etílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, éster di-n-propílico de ácido adípico, éster di-isopropílico de ácido adípico y éster metílico y etílico de ácido adípico, de etoxisulfurón con uno o varios, de manera preferida un éster(es) alquílico(s) de ácido policarboxílico, seleccionado entre el conjunto que se compone de éster dimetílico de ácido oxálico, éster dietílico de ácido oxálico, éster di-n-propílico de ácido oxálico, éster di-isopropílico de ácido oxálico, éster metílico y etílico de ácido oxálico, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster di-n-propílico de ácido malónico, éster di-isopropílico de ácido malónico, éster metílico y etílico de ácido malónico, éster dimetílico de ácido succínico, éster dietílico de ácido succínico, éster di-n-propílico de ácido succínico, éster di-isopropílico de ácido succínico, éster metílico y etílico de ácido succínico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, éster di-n-propílico de ácido glutárico, éster di-isopropílico de ácido glutárico, éster metílico y etílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, éster di-n-propílico de ácido adípico, éster di-isopropílico de ácido adípico y éster metílico y etílico de ácido adípico, de yodosulfurón-metilo y/o su sal de sodio con uno o varios, de manera preferida un éster(es) alquílico(s) de ácido policarboxílico, seleccionado entre el conjunto que se compone de éster dimetílico de ácido oxálico, éster dietílico de ácido oxálico, éster di-n-propílico de ácido oxálico, éster di-isopropílico de ácido oxálico, éster metílico y etílico de ácido oxálico, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster di-n-propílico de ácido malónico, éster di-isopropílico de ácido malónico, éster metílico y etílico de ácido malónico, éster dimetílico de ácido succínico, éster dietílico de ácido succínico, éster di-n-propílico de ácido succínico, éster di-isopropílico de ácido succínico, éster metílico y etílico de ácido succínico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, éster di-n-propílico de ácido glutárico, éster di-isopropílico de ácido glutárico, éster metílico y etílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, éster di-n-propílico de ácido adípico, éster di-isopropílico de ácido adípico y éster metílico y etílico de ácido adípico, de foramsulfurón y/o su sal de sodio con uno o varios, de manera preferida un éster(es) alquílico(s) de ácido policarboxílico, seleccionado entre el conjunto que se compone de éster dimetílico de ácido oxálico, éster dietílico de ácido oxálico, éster di-n-propílico de ácido oxálico, éster di-isopropílico de ácido oxálico, éster metílico y etílico de ácido oxálico, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster di-n-propílico de ácido malónico, éster di-isopropílico de ácido malónico, éster metílico y etílico de ácido malónico, éster dimetílico de ácido succínico, éster dietílico de ácido succínico, éster di-n-propílico de ácido succínico, éster di-isopropílico de ácido succínico, éster metílico y etílico de ácido succínico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, éster di-n-propílico de ácido glutárico, éster di-isopropílico de ácido glutárico, éster metílico y etílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, éster di-n-propílico de ácido adípico, éster di-isopropílico de ácido adípico y éster metílico y etílico de ácido adípico, y de mesosulfurón-metilo y/o su sal de sodio con uno o varios, de manera preferida un éster(es) alquílico(s) de ácido policarboxílico, seleccionado entre

## ES 2 310 587 T3

el conjunto que se compone de éster dimetílico de ácido oxálico, éster dietílico de ácido oxálico, éster di-n-propílico de ácido oxálico, éster di-isopropílico de ácido oxálico, éster metílico y etílico de ácido oxálico, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster di-n-propílico de ácido malónico, éster di-isopropílico de ácido malónico, éster metílico y etílico de ácido malónico, éster dimetílico de ácido succínico, éster dietílico de ácido succínico, éster di-n-propílico de ácido succínico, éster di-isopropílico de ácido succínico, éster metílico y etílico de ácido succínico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, éster di-n-propílico de ácido glutárico, éster di-isopropílico de ácido glutárico, éster metílico y etílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, éster di-n-propílico de ácido adípico, éster di-isopropílico de ácido adípico y éster metílico y etílico de ácido adípico.

Las formulaciones líquidas del presente invento contienen, en otra preferida forma de realización, como componente a) uno o varios, de manera preferida un éster(es) alquílico(s) de ácido policarboxílico, seleccionado entre el conjunto que se compone de éster dimetílico de ácido oxálico, éster dietílico de ácido oxálico, éster di-n-propílico de ácido oxálico, éster di-isopropílico de ácido oxálico, éster metílico y etílico de ácido oxálico, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster di-n-propílico de ácido malónico, éster di-isopropílico de ácido malónico, éster metílico y etílico de ácido malónico, éster dimetílico de ácido succínico, éster dietílico de ácido succínico, éster di-n-propílico de ácido succínico, éster di-isopropílico de ácido succínico, éster metílico y etílico de ácido succínico, éster dimetílico de ácido glutárico, éster dietílico de ácido glutárico, éster di-n-propílico de ácido glutárico, éster di-isopropílico de ácido glutárico, éster metílico y etílico de ácido glutárico, éster dimetílico de ácido adípico, éster dietílico de ácido adípico, éster di-n-propílico de ácido adípico, éster di-isopropílico de ácido adípico y éster metílico y etílico de ácido adípico, y como componente b) mezclas de dos o más sulfonil-ureas, p.ej. mezclas de amidosulfurón y yodosulfurón-metilo, de amidosulfurón y yodosulfurón-metil-sodio, de foramsulfurón y yodosulfurón-metilo, de foramsulfurón y yodosulfurón-metil-sodio, de foramsulfurón-sodio y yodosulfurón-metilo, de foramsulfurón-sodio y yodosulfurón-metil-sodio, de mesosulfurón-metilo y yodosulfurón-metilo, de mesosulfurón-metilo y yodosulfurón-metil-sodio, de mesosulfurón-metil-sodio y yodosulfurón-metilo, de mesosulfurón-metil-sodio y yodosulfurón-metil-sodio, y de mesosulfurón-metil-sodio y yodosulfurón-metil-sodio. Las formulaciones pueden contener también antidotos, p.ej. mafenpir-dietilo, isoxadifeno-etilo o cloquintocet-mexilo

Las formulaciones líquidas del presente invento pueden contener eventualmente, junto a los componentes a) y b), además todavía una o varias sustancias coadyuvantes y aditivas como otros componentes, p.ej.:

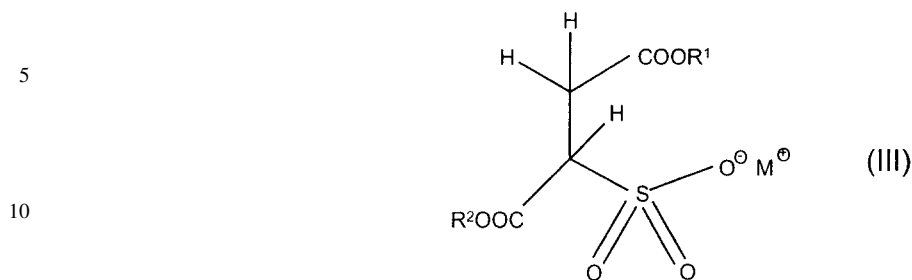
- (c) agentes tensioactivos tales como dispersantes y emulsionantes y/o polímeros no tensioactivos,
- (d) disolventes orgánicos diferentes del componente a),
- (e) agentes agroquímicos diferentes de los inhibidores de ALS, tales como herbicidas, insecticidas, fungicidas, antidotos, reguladores del crecimiento o fertilizantes,
- (f) usuales agentes coadyuvantes de formulación, tales como antiespumantes, protectores contra las heladas, inhibidores de la evaporación, conservantes, sustancias odorantes, colorantes, estabilizadores, captadores de agua o espesantes,
- (g) componentes de mezclas en depósito, y/o
- (h) agua adicional.

Así, en las formulaciones líquidas del presente invento pueden estar contenidos como componente c) por ejemplo uno o varios agentes tensioactivos, p.ej. agentes tensioactivos ionógenos, no ionógenos o betaínicos. Éstos pueden ser de naturaleza monomérica o polimérica (p.ej. polímeros de injerto). Ejemplos de componentes c) son agentes tensioactivos sobre la base de siliconas, tales como agentes tensioactivos con trisiloxanos, derivados de poli(dimetilsiloxanos) y/o aceites de siliconas, o agentes tensioactivos basados en azúcares tales como Atplus<sup>®</sup> 309 F (de Uniqema). Otros ejemplos de componentes c) son aductos de (poli) óxidos de alquileo (C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>), que pueden ser p.ej. ramificados, lineales, saturados o insaturados, en particular de alcoholes grasos y/o ácidos grasos o respectivamente ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de (poli) óxidos de alquileo son Soprophor<sup>®</sup> CY8 (de Rhodia), Genapol<sup>®</sup> X-060, Genapol<sup>®</sup> X-080, Genapol<sup>®</sup> X-150; Genapol<sup>®</sup> X-200, Sapogenat T<sup>®</sup> 300, Sapogenat T<sup>®</sup> 500, Genapol<sup>®</sup> T 200, Genapol T<sup>®</sup> 800, o Genagen<sup>®</sup> MEE (compuestos etoxilados de ésteres metílicos, de Clariant) y otros agentes tensioactivos cerrados en grupos extremos con un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo terc.-butilo, i-butilo, sec-butilo o acetilo como agrupación extrema, p.ej. éter metílico de Genapol<sup>®</sup> X-060 o éter metílico de Genapol<sup>®</sup> X-150.

Otros ejemplos de componentes c) son unos componentes insolubles en la fase continua de la formulación, por ejemplo se pueden emplear agentes tensioactivos anionógenos, tales como Hostapur<sup>®</sup> OSB (de Clariant), Netzer<sup>®</sup> IS (de Clariant), Galoryl<sup>®</sup> DT 201 (de CFPI), Tamol<sup>®</sup> (de BASF) o Morwet<sup>®</sup> D 425 (de Witco). Mediante incorporación de componentes insolubles en la fase continua o también de sustancias activas en las formulaciones se proporcionan dispersiones. Por lo tanto, el presente invento abarca también dispersiones.

## ES 2 310 587 T3

Como componente c) pueden estar contenidos también sulfosuccinatos, p.ej. de la fórmula (III),



en la que

15  $R^1$ ,  $R^2$  independientemente unos de otros, iguales o diferentes, significan un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{30}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1$ - $C_{30}$ , o un aducto de (poli) óxido de alquileno, y

20  $M$  es un catión, p.ej. un catión de un metal tal como un catión de metal alcalino o alcalino-térreo, un catión de amonio tal como un catión de  $NH_4$ , de alquil-, alquilaril- o poli(arilalquil)fenil-amonio o sus aductos con (poli) óxido de alquileno, o un aducto de (poli) óxido de alquileno terminado en amino.

25 Son aductos de (poli) óxido de alquileno en el sentido de esta memoria descriptiva productos de reacción de materiales de partida alcoxilables tales como alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos tales como ácidos grasos, ésteres de ácidos carboxílicos con funciones hidroxilo o amino (por ejemplo, triglicéridos sobre la base de aceite de ricino) o amidas de ácidos carboxílicos con óxidos de alquileno, teniendo los aductos de (poli)óxidos de alquileno por lo menos una unidad de óxido de alquileno, pero en general son polímeros, es decir tienen 2-200, de manera preferida 5-150 unidades de óxido de alquileno. En el caso de las unidades de óxido de alquileno son preferidas las unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, en particular unidades de óxido de etileno. Los descritos aductos de (poli)óxidos de alquileno pueden estar constituidos a base de óxidos de alquileno iguales o diferentes, por ejemplo óxido de etileno y óxido de propileno dispuestos a modo de bloques o estadísticamente, por lo que la presente solicitud abarca también aductos de (poli)óxidos de alquileno mixtos.

35 Además pueden estar contenidos como componente c) también polímeros no tensioactivos, p.ej. poli(alcoholes vinílicos), poli(acrilatos), polimaleatos o poli(óxidos de etileno).

Los polímeros contenidos como componente c) pueden ser inorgánicos (p.ej. silicatos, fosfatos) o respectivamente orgánicos, catiónicos, aniónicos o neutros, sintéticos o presentes en la naturaleza..

40 Además, las formulaciones líquidas conformes al invento pueden contener como componente d) disolventes orgánicos diferentes del componente a), tales como disolventes apolares, disolventes polares próticos o apróticos dipolares y sus mezclas. Ejemplos de tales disolventes orgánicos d) son

- 45
- hidrocarburos alifáticos o aromáticos, p.ej. aceites minerales, parafinas o tolueno, xilenos y derivados de naftaleno, en particular 1-metil-naftaleno, 2-metil-naftaleno, mezclas de compuestos aromáticos de  $C_6$ - $C_{16}$  tales como los de la serie de Solvesso<sup>®</sup> (de ESSO) p.ej. con los tipos Solvesso<sup>®</sup> 100 (p. de eb. (punto de ebullición) 162-177°C), Solvesso<sup>®</sup> 150 (p. de eb. 187-207°C) y Solvesso<sup>®</sup> 200 (p. de eb. 219-282°C) y compuestos alifáticos de  $C_6$ - $C_{20}$ , que pueden ser lineales o cíclicos, tales como los productos de la serie de Shellsol<sup>®</sup>, tipos T y K, o n-parafinas de BP,

50

  - hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, tales como cloruro de metileno o respectivamente clorobenceno,

55

  - ésteres tales como triacetina (triglicérido de ácido acético), butirólactona, carbonato de propileno, citrato de trietilo y ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_{22}$ ) de ácido ftálico, especialmente ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido ftálico, ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_{13}$ ) de ácido maleico,

60

  - alcoholes de  $C_1$ - $C_{20}$  lineales, ramificados, saturados o insaturados, tales como metanol, etanol, n- y iso-propanol, n-, iso-, sec.- y terc.-butanol, alcohol isopropílico, así como pentanol, hexanol y heptanol

65

  - éteres tales como dietil-éter, tetrahidrofurano (THF), dioxano, monoalquil-éteres y dialquil-éteres de alquilenoglicoles, tales como p.ej. un monometil-éter de propilenglicol, especialmente Dowanol<sup>®</sup> PM (monometil-éter de propilenglicol), monoetil-éter de propilenglicol, monometil-éter o monoetil-éter de etilenglicol, diglima y tetraglima,
  - amidas tales como dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, dimetil-amida de ácido graso caprílico/cáprico y N-alquil-pirrolidonas,

## ES 2 310 587 T3

- cetonas tales como la acetona soluble en agua, pero también cetonas no miscibles con agua, tales como por ejemplo ciclohexanona o isoforona,
- nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo y benzonitrilo,
- sulfóxidos y sulfonas tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano, así como
- aceites en general, tales como aceites minerales o aceites sobre una base vegetal. tales como aceite de gérmenes de maíz, aceite de semilla de linaza y aceite de colza.

Disolventes orgánicos preferidos como componentes d) en el sentido del presente invento son aceites - ésteres tales como un éster metílico de aceite de colza e hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como tipos de Solvesso<sup>®</sup>, p.ej. Solvesso<sup>®</sup> 200, Solvesso<sup>®</sup> 150.

Las formulaciones líquidas conformes al invento pueden contener como componente e) agentes agroquímicos diferentes de los inhibidores de ALS. Éstos son, por ejemplo, herbicidas diferentes de los inhibidores de ALS, p.ej. tomados del conjunto formado por los (het-)ariloxifenoxipropionatos tales como diclofop-metilo o ésteres de quiza-lofop, del conjunto formado por los heteroariloxifenoxipropionatos tales como fenoxaprop-etilo o clodinafop-propargilo, o del conjunto formado por las alquilazinas, o también sustancias activas como antídotos, agentes fertilizantes, insecticidas, fungicidas o acaricidas.

Herbicidas diferentes de los inhibidores de ALS son p.ej. unos herbicidas tomados del conjunto formado por los carbamatos, los tiocarbamatos, las halógeno-acetanilidas, derivados sustituidos de ácidos fenoxi-, naftoxi- y fenoxifenoxi-carboxílicos así como derivados de ácidos heteroariloxi-fenoxialcano-carboxílicos, tales como ésteres de ácidos quinoliloxi-, quinoxaliloxi-, piridiloxi-, benzoxazoliloxi- y benzotiazoliloxi-fenoxialcano-carboxílicos, derivados de ciclohexanodiona, derivados así como ésteres de ácidos S-(N-aril-N-alquil-carbamoylmetil)-ditiofosfóricos. Se prefieren en este contexto herbicidas con grupos fenoxifenoxi y heteroariloxifenoxi, así como unos herbicidas, que se emplean en común con sustancias inhibidoras de ALS (sustancias inhibidoras de acetolactato sintetasa) para la ampliación del espectro de efectos, p.ej. bentazona, cianazina, atrazina, dicamba o hidroxibenzonitrilos tales como bromoxinilo e ioxinilo y otros herbicidas foliares.

Apropiados herbicidas, que pueden estar contenidos en las formulaciones conformes al invento como componente e), son por ejemplo:

A) Herbicidas del tipo de los derivados de ácidos fenoxifenoxi y heteroariloxifenoxi-carboxílicos, tales como

A1) Derivados de ácidos fenoxifenoxi- y benciloxifenoxi-carboxílicos, p.ej.

el éster metílico de ácido 2-(4-(2,4-dicloro-fenoxi)-fenoxi)-propiónico (diclofop-metilo),

el éster metílico de ácido 2-(2-(4-(4-bromo-2-cloro-fenoxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 26.01.548),

el éster metílico de ácido 2-(4-(4-bromo-2-fluoro-fenoxi)fenoxi)propiónico (documento US-A 4.808.750)

el éster metílico de ácido 2-(4-(2-cloro-4-trifluorometil-fenoxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 24.33.067),

el éster metílico de ácido 2-(4-(2-fluoro-4-trifluorometil-fenoxi)fenoxi)propiónico (documento US-A 4.808.750),

el éster metílico de ácido 2-(4-(2,4-dicloro-bencil)fenoxi)propiónico (documento DE-A 24.17.487),

el éster metílico de ácido 4-(4-(4-trifluorometil-fenoxi)fenoxi)-pent-2-enoico,

el éster metílico de ácido 2-(4-(4-trifluorometil-fenoxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 24.33.067);

A2) Derivados "mononucleares" de ácidos heteroariloxifenoxi-alcanocarboxílicos, p.ej.

el éster metílico de ácido 2-(4-(3,5-dicloro-piridil-2-oxi)fenoxi)-propiónico (documento EP-A 0.002.925),

el éster propargílico de ácido 2-(4-(3,5-dicloro-piridil-2-oxi)fenoxi)-propiónico (documento EP-A 0.003.114),

## ES 2 310 587 T3

el éster metílico de ácido 2-(4-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0.003.890),

5 el éster etílico de ácido 2-(4-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0.003.890),

el éster propargílico de ácido 2-(4-(5-cloro-3-fluoro-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0.191.736)

10 el éster butílico de ácido 2-(4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (fluazifop-butilo);

A3) Derivados "binucleares" de ácidos heteroariloxifenoxi-alcanocarboxílicos, p.ej. el éster metílico y el éster etílico de ácido 2-(4-(6-cloro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)-propiónico (quizalofop-metilo y quizalofop-etilo),

15 el éster metílico de ácido 2-(4-(6-fluoro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)propiónico (véase J. Pest. Sci. volumen 10, 61 (1985))

el éster 2-isopropilidenaminoxil-etílico de ácido 2-(4-(6-cloro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)-propiónico (propa-quizafop),

20 el éster etílico de ácido 2-(4-(6-cloro-benzoxazol-2-il-oxi)fenoxi)propiónico (fenoxaprop-etilo), su isómero D(+) (fenoxaprop-P-etilo) y

el éster etílico de ácido 2-(4-(6-cloro-benzotiazol-2-il-oxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 26.40.730)

25 éster tetrahidro-2-furilmetílico de ácido 2-(4-(6-cloro-quinoxaliloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0.323.727);

30 B) Cloro-acetanilidas, p.ej.

N-metoximetil-2,6-dietil-cloroacetanilida (alacoloro),

35 N-(3-metoxi-prop-2-il)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida (metolacoloro)

N-(3-metil-1,2,4-oxadiazol-5-il-metil)-2,6-dimetil-anilida de ácido cloroacético,

40 N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(1-pirazolilmetil)-amida de ácido cloroacético (metazacloro);

C) Tiocarbamatos, p.ej.

45 S-etil-N,N-dipropil-tiocarbamato (EPTC),

S-etil-N,N-diisobutil-tiocarbamato (butilato);

50 D) Oximas de ciclohexanodiona, p.ej.

el éster metílico de ácido 3-(1-aliloxiimino-butil)-4-hidroxi-6,6-dimetil-2-oxo-ciclohex-3-eno-carboxílico (aloxidim),

55 2-(1-etoxiimino-butil)-5-(2-etiltio-propil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (setoxidim),

2-(1-etoxiimino-butil)-5-(2-feniltio-propil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (cloproxidim),

2-(1-(3-cloro-aliloxi)imino-butil)-5-(2-etiltio-propil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona,

60 2-(1-(3-cloro-aliloxi)imino-propil)-5-(2-etiltio-propil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (cletodim),

2-(1-etoxiimino-butil)-3-hidroxi-5-(tian-3-il)-ciclohex-2-enona (ciclooxidim),

65 2-(1-etoxiimino-propil)-5-(2,4,6-trimetil-fenil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (tralkoxidim);

# ES 2 310 587 T3

E) Benzoíl-ciclohexano-dionas, p.ej.

2-(2-cloro-4-metilsulfonyl-benzoíl)-ciclohexano-1,3-diona  
(SC-0051, documento EP-A-0.137.963),

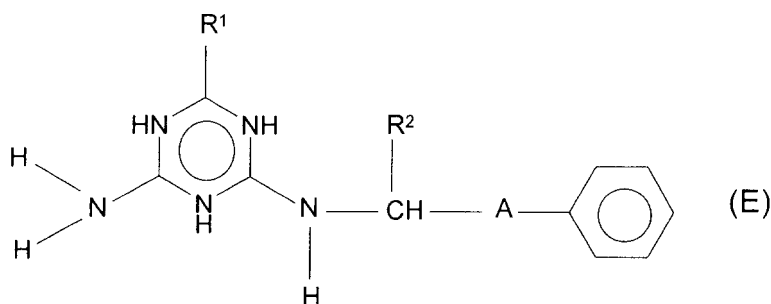
2-(2-nitro-benzoíl)-4,4-dimetil-ciclohexano-1,3-diona  
(documento EP-A-0.274.634),

2-(2-nitro-3-metilsulfonyl-benzoíl)-4,4-dimetil-ciclohexano-1,4-diona  
(documento WO 91/13548);

F) Ésteres de ácidos S-(N-aril-N-alquil-carbamoílmetil)-ditiofosfónicos,

tales como S-[N-(4-cloro-fenil)-N-isopropil-carbamoílmetil]-O,O-dimetil-ditiofosfato (anilofos).

G) Alquilazinas, p.ej. tal como se describen en los documentos WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-8/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 así como también DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 y WO-A-99/65882, de manera preferida las de la fórmula (E)

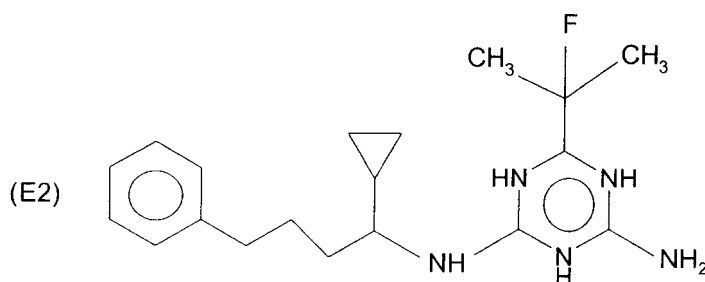
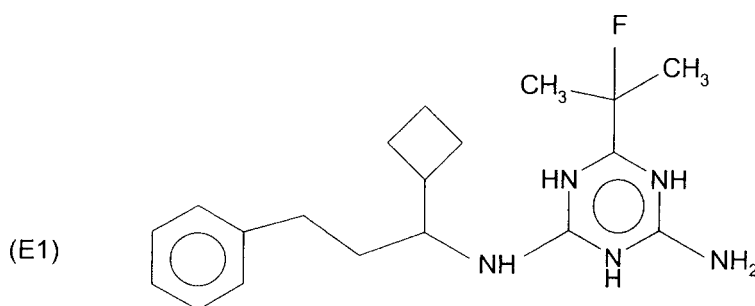


en la que

R<sup>1</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o haloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

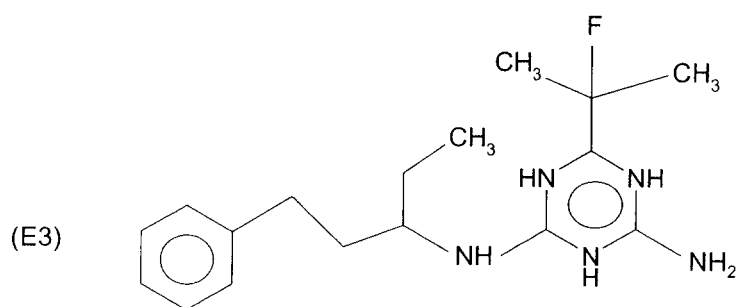
R<sup>2</sup> significa alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) o cicloalquil (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); y

A significa -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O- de manera especialmente preferida las de las fórmulas E1-E7



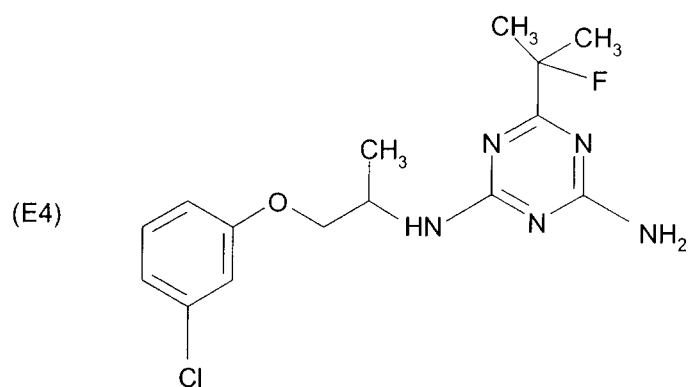
5

10



15

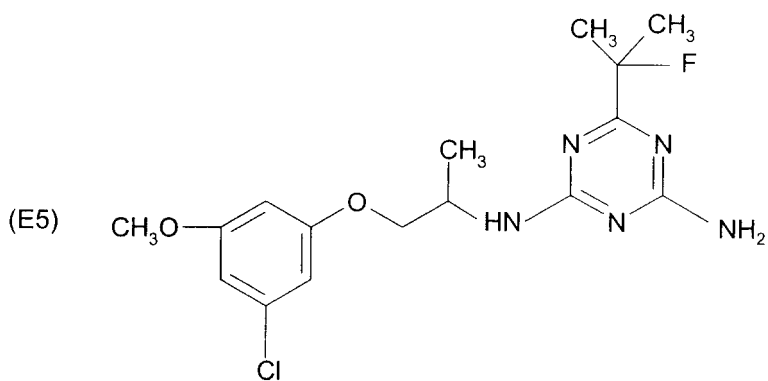
20



25

30

35



40

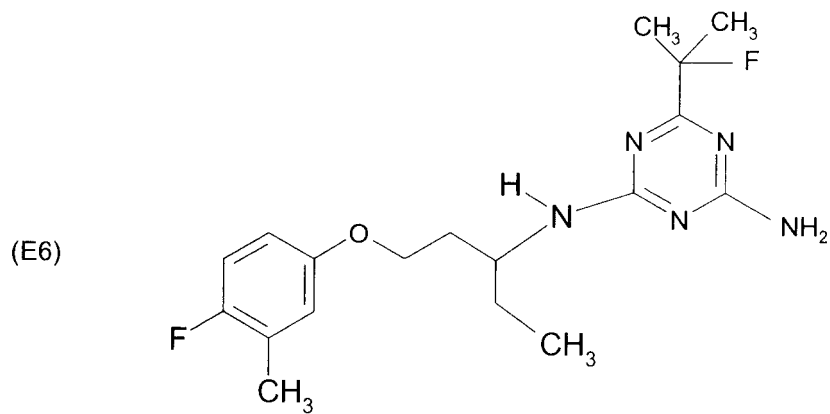
45

50

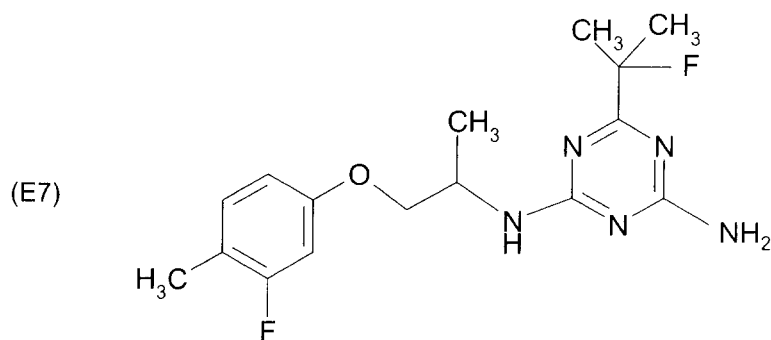
55

60

65



## ES 2 310 587 T3



Los herbicidas de los conjuntos A hasta G son conocidos por ejemplo a partir de los documentos mencionados en cada caso con anterioridad y a partir de las citas "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 12ª edición, 2000 (abreviadamente PM), "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides -" [Productos Químicos Agrícolas Libro II - Herbicidas -] por W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, EE.UU. 1990 y "Farm Chemicals Handbook '90" [(Manual '90 de productos químicos agrícolas), Meister Publishing Company, Willoughby OH, EE.UU. 1990.

Las formulaciones conformes al invento pueden contener como componente e) también antidotos, p.ej. tomados de los siguientes conjuntos de compuestos:

- a) Compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolina-3-carboxílico (S1), de modo preferido compuestos tales como

el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxílico y compuestos afines, tal como se describen en el documento WO 91/07874, (ésteres di(alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>) de mefenpir tales como mefenpir-dietilo), tal como se describen en el documento WO 91/07874 y en PM páginas 594 - 595,

- b) Derivados del ácido diclorofenilpirazol-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como

el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (S1-2),

el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3),

el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxílico (S1-4),

el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxílico (S1-5)

y compuestos afines, tal como se describen en los documentos EP-A-333.131 y EP-A-269.806.

- c) Compuestos del tipo de los ácidos triazol-carboxílicos (S1), de modo preferido compuestos tales como el fenclorazol, es decir

el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (S1-6), y compuestos afines (véanse los documentos EP-A-174.562 y EP-A-346.620);

- d) Compuestos del tipo de los ácidos 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílicos, o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como el éster etílico de ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-7) o el éster etílico de ácido 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-8) y compuestos afines, tal como se describen en el documento WO 91/08202, o respectivamente el éster etílico de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-carboxílico (S1-9, isoxadifeno-etilo) o el éster n-propílico de éste (S1-10) o el éster etílico de ácido 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-11), tal como se describen en la solicitud de patente internacional (WO-A-95/07897)

- e) Compuestos del tipo de los ácidos 8-quinolinoxí-acéticos (S2), de modo preferido el éster (1-metil-hex-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-1, cloquintocet-mexilo, p.ej. PM (páginas 195 - 196),

el éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-2),

el éster 4-alil-oxi-butílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-3),

## ES 2 310 587 T3

el éster 1-alil-oxi-prop-2-ílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-4),

el éster etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-5),

5 el éster metílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-6),

el éster alílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-7),

10 el éster 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-8),

el éster 2-oxo-prop-1-ílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-9)

y compuestos afines, tal como se describen en los documentos EP-A-86.750, EP-A-94.349 y EP-A-191.736 ó EP-A-0.492.366.

15

f) Compuestos del tipo del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, de modo preferido compuestos tales como el éster dietílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, el éster dialílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, el éster metílico y etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico y compuestos afines, tal como se describen en el documento EP-A-0.582.198.

20

g) Sustancias activas del tipo de los derivados de ácidos fenoxi-acético o respectivamente -propiónico o respectivamente de los ácidos carboxílicos aromáticos, tales como p.ej. (un éster de) ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), un éster de ácido 4-cloro-2-metil-fenoxi-propiónico (mecoprop), MCPA o (un éster de) ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba).

25

h) Sustancias activas del tipo de las pirimidinas, que se utilizan como antídotos eficaces sobre el suelo en arroz, tales como p.ej. "fenclorim" (PM, páginas 386-387) (= 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina), que es conocido como antídoto para pretilacloro en arroz sembrado,

30

i) Sustancias activas del tipo de las dicloroacetamidas, que se utilizan frecuentemente como antídotos para antes del brote (antídotos eficaces sobre el suelo), tales como p.ej.

"dicloromida" (PM, páginas 270-271) (= N,N-dialil-2,2-dicloro-acetamida),

35

"AR-29148" (= 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidona de la entidad Stauffer),

"benoxacor" (PM, páginas 74-75) (= 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina).

40

"APPG-1292" (= N-alil-N[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]dicloroacetamida de la entidad PPG Industries),

"ADK-24" (= N-alil-N[(alilaminocarbonil)-metil]-dicloroacetamida de la entidad Sagro-Chem),

45

"AAD-67" o "AMON 4660" (= 3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano de la entidad Nitrokemia o respectivamente Monsanto),

"dicionona" o ABAS145138" o ALAB145138" (= 3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diaza-biciclo[4.3.0]nonano de la entidad BASF) y

50

"furilazol" o "AMON 13900" (véase PM, páginas 482-483) (= (RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetil-oxazolidona)

j) Sustancias activas del tipo de los derivados de dicloroacetona, tales como p.ej.

55

"AMG 191" (CAS-Nº de Reg. 96420-72-3) (= 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano de la entidad Nitrokemia), que es conocido como antídoto para maíz,

k) Sustancias activas del tipo de los oxiiimino - compuestos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como p.ej.

60

"oxabetrinilo" (PM, página 689) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-il-metoxiimino(fenil)-acetnitrilo), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolacloro,

"fluxofenim" (PM, páginas 467-468) (= O-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-oxima de 1-(4-cloro-fenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanona, que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolacloro, y

65

"ciometrinilo" o "A-CGA-43089" (PM, página 983) (= (Z)-cianometoxiimino(fenil)-acetnitrilo), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolacloro,

## ES 2 310 587 T3

- l) Sustancias activas del tipo de los ésteres de ácidos tiazol-carboxílicos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como p.ej.

“flurazol” (PM, páginas 450-451) (= éster bencílico de ácido 2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxílico), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el alacloro y el metolacloro,

- m) Sustancias activas del tipo de los derivados de ácidos naftaleno-dicarboxílicos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como p.ej.

“anhídrido naftálico” (PM, páginas 1.009-1.010) (= anhídrido de ácido 1,8-naftaleno-dicarboxílico), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas para maíz contra daños causados por herbicidas del tipo de los tiocarbamatos,

- n) Sustancias activas del tipo de derivados de ácido cromano-acético, tales como p.ej. “ACL 304415” (CAS-Nº de Reg. 31541-57-8) (= ácido 2-(4-carboxi-croman-4-il)-acético de la entidad American Cyanamid), que es conocido como antídoto para maíz contra daños causados por imidazolinonas,

- o) Sustancias activas, que junto a un efecto herbicida contra plantas dañinas, también presentan un efecto como antídoto en plantas cultivadas tales como arroz, tales como p.ej.

“dimepiperato” o “AMY-93” (PM, páginas 302-303) (= éster S-1-metil-1-fenil-etílico de ácido piperidina-1-tio-carboxílico), que es conocido como antídoto para arroz contra daños causados por el herbicida molinato,

“daimurón” o “ASK 23” (PM, página 247) (= 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-p-tolil-urea), que es conocido como antídoto para arroz contra daños causados por el herbicida imazosulfurón,

“cumilurón” = “AJC-940” (= 3-(2-cloro-fenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea, véase el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-60087254), que es conocido como antídoto para arroz contra daños causados por algunos herbicidas,

“metoxifenona” o “NK 049” (= 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona), que es conocido como antídoto para arroz contra daños causados por algunos herbicidas,

“CSB” (= 1-bromo-4-(clorometilsulfonil)-benceno) (CAS-Nº de Reg. 54091-06-4 de Kumiai),

Antídotos preferidos son mefenpir-dietilo, isoxadifeno-etilo y cloquintocet-mexilo.

En las formulaciones líquidas conformes al invento pueden estar contenidos como componente f) también usuales agentes coadyuvantes de formulación, tales como agentes antiespumantes, protectores contra las heladas, inhibidores de la evaporación, conservantes, sustancias odorantes, colorantes, estabilizadores, captadores de agua o espesantes. Preferidos agentes coadyuvantes de formulación son agentes protectores contra las heladas e inhibidores de la evaporación tales como glicerol, p.ej. en una proporción de 2 a 10% en peso y sustancias conservantes, p.ej. Mergal® K9N (de Riedel) o Cobate® C.

En las formulaciones conformes al invento pueden estar contenidos como componente g) también componentes de mezclas en depósito. Ejemplos de éstos son adyuvantes de mezclas en depósito tales como Telmion® (de Hoechst) o aceites vegetales tales como Actirob B® (de Novance) o Hasten® (de Victorian Chemicals), compuestos inorgánicos tales como fertilizantes, p.ej. sulfato de amonio, nitrato de amonio, hidrógeno-sulfato de amonio, ureas o agentes hidrótrupos.

Como componente h) puede estar contenida en las formulaciones conformes al invento también agua adicional.

Las formulaciones líquidas conformes al invento pueden presentarse p.ej. en forma de soluciones, concentrados emulsionables, o dispersiones tales como emulsiones o suspensiones. En este contexto se presenta en forma disuelta de manera preferente por lo menos una sustancia activa tomada del conjunto formado por las sulfonil-ureas. En otra forma preferida de realización, todas las sustancias activas contenidas se presentan en solución.

A partir de soluciones conformes al invento, que contienen componentes a) y b) y eventualmente componentes c), d), e), f) y g), se pueden obtener por adición de agua microemulsiones y/o macroemulsiones o respectivamente soluciones. Por consiguiente, el presente invento, junto a soluciones en ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos a) y/o en disolventes orgánicos, también abarca formulaciones que contienen agua, tales como microemulsiones y macroemulsiones (p.ej. formulaciones EW y EO).

Por incorporación en las formulaciones de componentes o sustancias activas que son insolubles en la fase continua, se proporcionan dispersiones. Por lo tanto, el presente invento abarca también tales dispersiones. Las formulaciones

## ES 2 310 587 T3

conformes al invento proporcionan, al diluir con agua, dispersiones o también soluciones que contienen agua, que asimismo son abarcadas por el presente invento.

5 El contenido de sustancias activas de las formulaciones conformes al invento puede estar en general entre 0,001 por ciento en peso y 60 por ciento en peso, siendo posibles, en particular en el caso de la utilización de varias sustancias activas, también unas cargas más altas. Puesto que los inhibidores de ALS constituyen unas sustancias activas muy eficaces, las preferidas cantidades consumidas están situadas usualmente entre 1 y 1.000 g, de manera preferente en 500 g, de manera más preferida entre 1 y 100 g de sustancia activa/hectárea. El contenido de derivados de ácidos policarboxílicos conformes al invento es en general de 0,01 - 99,9%, de manera preferida de 0,1 - 99%, pero en algún caso individual también puede estar situado en un valor más alto o más bajo.

15 Unas preferidas relaciones ponderales de los componentes a) y b) en las formulaciones líquidas conformes al invento, en particular concentrados emulsionables son de 0,1:1-1.000:1, de manera preferente de 1:1 a 500:1, en particular de 1:1 a 200:1. Es especialmente preferido un exceso ponderal del componente a) con respecto al componente b), p.ej., de aproximadamente 2:1, 3:1, 5:1, 6:1, 7:1, 10:1, 50:1, 100:1, 200:1, 300:1, 400:1 y 500:1.

20 Las sustancias coadyuvantes y aditivas utilizables para la preparación de las formulaciones conformes al invento, tales como p.ej. agentes tensioactivos y disolventes, son conocidas en principio y se describen por ejemplo en las obras: "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive & Auml;thylenoxydaddukte" (Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; y Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

25 Las formulaciones líquidas conformes al invento se pueden preparar mediante usuales procedimientos ya conocidos, es decir por ejemplo por mezcla de los diferentes componentes con ayuda de agitadores, sacudidores o mezcladores (estáticos). En este contexto, es eventualmente ventajoso un breve calentamiento. En el caso de sulfonil-ureas del tipo de sales, este sencillo procedimiento abre la posibilidad de preparar in situ las correspondientes sales de sulfonil-ureas, utilizando por ejemplo agentes tensioactivos no ionógenos, de manera preferida aquéllos en cuyo caso no se había llevado a cabo ninguna neutralización.

El presente invento abarca también los procedimientos descritos para la preparación de los formulaciones líquidas conformes al invento. Éstos se distinguen en particular por ventajas técnicas de producción.

35 En una forma preferida de realización se utilizan sulfonil-ureas con iones de signo contrario, que tienen propiedades de transferencia de fases. Tales iones de signo contrario son por ejemplo iones orgánicos de signo contrario tales como iones orgánicos de amonio, sulfonio o fosfonio. Tales iones de signo contrario se pueden incorporar de una manera especialmente sencilla en las formulaciones, cuando ellos están contenidos como adiciones para mezclar con componentes de formulación adicionales, por ejemplo no ionógenos. Por lo tanto, el invento abarca también la incorporación de los iones de signo contrario en las formulaciones.

Las formulaciones líquidas conformes al invento contienen de manera preferida

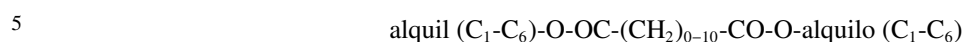
- 45 (a) de 0,01 a 99,9% en peso, de manera preferida de 0,1 a 60% en peso de ésteres alquílicos de ácidos policarboxílicos de la fórmula (I),
- (b) de 0,001 a 50% en peso, de manera preferida de 0,1 a 15% en peso de sustancias activas herbicidas tomadas del conjunto formado por las sulfonil-ureas y/o sus sales,
- 50 (c) de 0 a 60% en peso, de manera preferida de 0,1 a 50% en peso de agentes tensioactivos y/o polímeros no tensioactivos,
- (d) de 0 a 90% en peso, de manera preferida de 1 a 30% en peso de disolventes orgánicos diferentes del componente a),
- 55 (e) de 0 a 50% en peso, de manera preferida de 0 a 30% en peso de agentes agroquímicos diferentes de inhibidores de ALS,
- 60 (f) de 0 a 20% en peso, de manera preferida de 0 a 10% en peso de usuales agentes coadyuvantes de formulación, y
- (h) de 0 a 50% en peso, de manera preferida de 0 a 10% en peso de agua adicional.

65

## ES 2 310 587 T3

Unas formulaciones líquidas especialmente preferidas contienen:

a) 0,01 - 99% en peso de diésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos, p.ej. de la estructura:



b) 0,001 - 30% en peso de sulfonil-ureas y/o sus sales,

10 c1) opcionalmente 0,5 - 40% en peso de agentes tensioactivos no iónicos, p.ej. los de la fórmula



15 en la que

R es H o un radical hidrocarbiloxi de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, tal como di- o tri-estirilfenol, mono-, di- o tri-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-ariloxi o alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-(poli)alquenoiloxi, de manera preferente alquiloxi (C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) o mono-, di-, tri-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-feniloxi y

20 R' es H, COH, CO-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), CO-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y

x, y y z son números enteros de 0 a 200, siendo  $4 \leq x + y + z \leq 200$ , de manera preferente  $6 \leq x + y + z \leq 100$ , de manera especialmente preferente x es un número entero de 6 a 200, de manera preferida de 8 a 100, y y=z=0, y

25

c2) opcionalmente 0,5 - 60% en peso de sulfosuccinatos de la fórmula (IIIa):



en la que

R<sup>III</sup> y R<sup>IV</sup> iguales o diferentes, son alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), tal como 2-etil-hexilo y

35

M es un catión de un metal p.ej. un ion de metal alcalino, tal como Na o K.

40 También estas combinaciones especialmente preferidas pueden constituir por sí mismas unas formulaciones o sino constituir la base de una formulación terminada..

45 Mediante una utilización de las formulaciones conformes al invento se pueden obtener soluciones estables en almacenamiento de sulfonil-ureas y/o sus sales, tal como también formulaciones líquidas, en las cuales por lo menos una sulfonil-urea y/o una de sus sales está disuelta homogéneamente.

Si se disuelve una sulfonil-urea y/o una sal derivada de ella en el componente a), entonces por adición de agentes tensioactivos y eventualmente de otras sustancias coadyuvantes se obtienen correspondientes formulaciones líquidas.

50 Las formulaciones líquidas conformes al invento se pueden utilizar p.ej. para la represión de una vegetación indeseada de plantas, p.ej. en cultivos de plantas útiles. Para esto, una cantidad eficaz de la formulación conforme al invento, en caso necesario después de una dilución con agua, se aplica sobre las semillas, las plantas, las partes de las plantas o la superficie que se ha de tratar, p.ej. la superficie cultivada.

55 Las formulaciones conformes al invento constituyen unas formulaciones estables física y químicamente, que al diluirlas con agua proporcionan unos caldos para proyectar con favorables propiedades físicas y técnicas de aplicaciones. Además de esto, las formulaciones conformes al invento presentan favorables propiedades biológicas y se pueden emplear de un modo amplio, p.ej. para la represión de una vegetación indeseada de plantas.

### 60 Ejemplos

#### Ejemplo 1

65 1,1 g de yodosulfurón-metil-sodio se añaden a 98,9 g del éster dimetílico de ácido adípico, se agita durante tanto tiempo hasta que se haya disuelto toda la sustancia activa. La formulación era estable en almacenamiento a 40°C durante 2 meses.

## ES 2 310 587 T3

### Ejemplo 2

1,05 g de mesosulfurón-metilo se añaden a 98,95 g del éster dimetílico de ácido adípico, se agita durante tanto tiempo hasta que se haya disuelto toda la sustancia activa. La formulación era estable en almacenamiento a 40°C durante 2 meses.

### Ejemplo 3

1,05 g de yodosulfurón-metil-sodio se disuelven mediando agitación en 88,95 g del éster dimetílico de ácido adípico. Después de que se hubo disuelto el mesosulfurón-metilo, se añaden a esto 10 g del éter metílico de Genapol® X-060. Se agita durante tanto tiempo hasta que la formulación sea transparente. La formulación era estable en almacenamiento a 40°C durante 2 meses.

### Ejemplo 4

5,38 g de yodosulfurón-metil-sodio, 10 g de Hostapur® SAS 93 G y 84,62 g del éster dimetílico de ácido adípico se homogeneizan con un Ultraturrax. A continuación, se añaden perlas de vidrio a la mezcla y se muele en un molino de perlas hasta tanto que se obtenga una dispersión homogénea. La formulación era estable en almacenamiento a 40°C durante 2 meses.

### Ejemplo 5

1,54 g de yodosulfurón-metil-sodio, 4,46 g de mefenpir-dietilo y 8,02 g de 2-(ciclobutil-4-fenilpropil)amino-4-amino-6-fluoro-1-metiletil)-1,3,5-triazina (E1) se añaden a 58,46 g del éster dimetílico de ácido adípico, 15,00 g de Triton® GR-7M E y 3,0 g de Edenor® ME SU. Se agita durante tanto tiempo hasta que se haya disuelto toda la sustancia activa. A continuación se añaden 9,52 g del éter metílico de Genapol® X-060. Se agita durante tanto tiempo hasta que la formulación sea transparente. La formulación era estable en almacenamiento a 40°C durante 2 meses.

REIVINDICACIONES

1. Formulación líquida que contiene

- a) uno o varios compuestos de la fórmula (I)

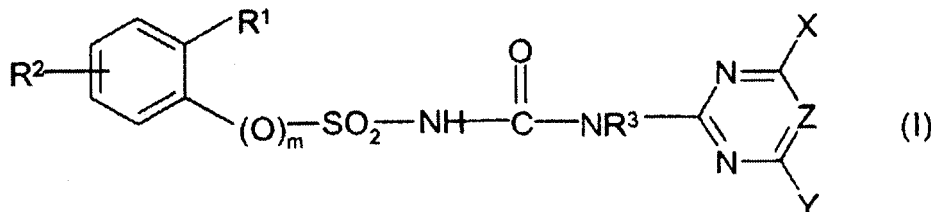


en la que

$R^{\alpha}$  y  $R^{\beta}$ , iguales o diferentes, son H, un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$  o un grupo  $(CR^{\prime}R^{\prime\prime})_y\text{-CO-OR}^{\prime\prime\prime}$ , en donde  $R^{\prime}$  y  $R^{\prime\prime}$ , iguales o diferentes, son H o un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , y es un número entero de 0 a 10, y  $R^{\prime\prime\prime}$  es un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ ,  $R^{\gamma}$  y  $R^{\delta}$ , iguales o diferentes, son un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{20}$  sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de  $C_1$ - $C_{10}$ , y x es un número entero de 0 a 20,

- b) una o varias sustancias activas agroquímicas tomadas del conjunto formado por las sulfonil-ureas y/o sus sales, presentándose por lo menos una de las sustancias activas en una forma disuelta, estando excluidos unos concentrados emulsionables, que se componen de

- A) una o varias sulfonil-ureas de la fórmula general (I)



en las que

$R^1$  es alcoxi de  $C_2$ - $C_4$  o  $CO\text{-R}^a$ , en donde  $R^a$  es igual a OH, alcoxi de  $C_1$ - $C_6$  o  $NR^bR^c$ , en donde  $R^b$  y  $R^c$ , independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son H o alquilo de  $C_1$ - $C_6$ ,

$R^2$  es halógeno o  $(A)_n\text{-NR}^dR^e$ , en donde n es igual a cero o 1, A es un grupo  $CR^fR^g$ , en donde  $R^f$  y  $R^g$ , independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son H o alquilo de  $C_1$ - $C_6$ ,  $R^d$  es igual a H o alquilo de  $C_1$ - $C_6$  y  $R^e$  es H, alquilo de  $C_1$ - $C_6$  o un radical acilo, pudiendo formar  $R^d$  y  $R^e$  también un anillo heterocíclico, y para el caso de que  $R^1$  sea igual a alcoxi de  $C_2$ - $C_4$ ,  $R^2$  puede también ser H,

$R^3$  es H o alquilo de  $C_1$ - $C_6$ ,

m es igual a cero o 1,

X e Y independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_6$  o alquiltio de  $C_1$ - $C_6$ , pudiendo cada uno de los tres radicales mencionados estar sin sustituir o sustituido con uno o varios radicales tomados del conjunto formado por halógeno, alcoxi de  $C_1$ - $C_4$  o alquiltio de  $C_1$ - $C_4$ , o son cicloalquilo de  $C_3$ - $C_6$ , alquenoilo de  $C_2$ - $C_6$ , alquinoilo de  $C_2$ - $C_6$ , alquenoilo de  $C_3$ - $C_6$  o alquinoilo de  $C_3$ - $C_6$ , de manera preferida alquilo de  $C_1$ - $C_4$  o alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ ,

Z es igual a CH ó N,

- B) uno o varios agentes tensioactivos, que como elemento estructural contienen por lo menos 10 unidades de óxido de alquilenilo,

- C) el éster dimetílico de ácido malónico, el éster dimetílico de ácido succínico, el éster dimetílico de ácido glutárico o el éster dimetílico de ácido adípico, y

- D) uno o varios agentes tensioactivos diferentes del agente tensioactivo B), de tipo iónico o no iónico.

2. Formulación líquida de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene como componente b) una o varias sustancias activas tomadas del conjunto formado por sulfonil-ureas en combinación con uno o varios agentes agroquímicos diferentes de los inhibidores de ALS.

## ES 2 310 587 T3

3. Formulaci3n l3quida, de acuerdo con la reivindicaci3n 1 6 2 que contiene

- (a) uno o varios compuestos tomados del conjunto formado por los 3steres alqu3licos de 3cidos policarbox3licos de la f3rmula (I),
- (b) una o varias sustancias activas tomadas del conjunto formado por las sulfonil-ureas y/o sus sales, as3 como uno o varios otros componentes seleccionados entre el conjunto que se compone de
- (c) agentes tensioactivos y/o pol3meros no tensioactivos,
- (d) disolventes org3nicos diferentes del componente a),
- (e) agentes agroqu3micos diferentes de los inhibidores de ALS,
- (f) usuales agentes coadyuvantes de formulaci3n,
- (g) componentes de mezclas en dep3sito, y/o
- (h) agua.

4. Formulaci3n l3quida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que contiene

- (a) de 0,1 a 80% en peso de uno o varios compuestos tomados del conjunto formado por los 3steres alqu3licos de 3cidos policarbox3licos de la f3rmula (I),
- (b) de 0,001 a 50% en peso de una o varias sustancias activas tomadas del conjunto formado por las sulfonil-ureas y/o sus sales,
- (c) de 0 a 60% en peso de agentes tensioactivos y/o pol3meros no tensioactivos,
- (d) de 0 a 90% en peso de disolventes org3nicos diferentes del componente a),
- (e) de 0 a 50% en peso de agentes agroqu3micos diferentes de los inhibidores de ALS,
- (f) de 0 a 20% en peso de usuales agentes coadyuvantes de formulaci3n y/o
- (g) de 0 a 50% en peso de agua.

5. Formulaci3n l3quida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, que contiene

- (a) de 10 a 60% en peso de uno o varios compuestos tomados del conjunto formado por los 3steres alqu3licos de 3cidos policarbox3licos de la f3rmula (I),
- (b) de 1 a 15% en peso de una o varias sustancias activas tomadas del conjunto formado por las sulfonil-ureas y/o sus sales,
- (c) de 0 a 50% en peso de agentes tensioactivos y/o pol3meros no tensioactivos,
- (d) de 0 a 30% en peso de disolventes org3nicos diferentes del componente a),
- (e) de 0 a 50% en peso de agentes agroqu3micos diferentes de los inhibidores de ALS, y/o
- (f) de 0 a 10% en peso de usuales agentes coadyuvantes de formulaci3n.

6. Formulaci3n l3quida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5 en forma de una soluci3n, de una dispersi3n o de un concentrado para emulsi3n.

7. Procedimiento para la preparaci3n de una formulaci3n l3quida definida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado** porque los componentes se mezclan entre s3.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicaci3n 7, **caracterizado** porque los componentes se muelen despu3 de la mezclado.

9. Procedimiento para la represi3n de una vegetaci3n indeseada de plantas, **caracterizado** porque una cantidad eficaz de una formulaci3n de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, se aplica sobre las semillas, las plantas, las partes de las plantas o la superficie que se ha de tratar.